

DOSAGE
DU
FER DANS LES EAUX

Ses relations avec leur pureté

THÈSE

PRÉSENTÉE POUR LE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

(Section de Pharmacie)

ET SOUTENUE PUBLIQUEMENT DEVANT LA FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE

le 16 Janvier 1903

PAR

L. MOMPLOT

Pharmacien de 1^{re} classe

Né à Saint-Etienne le 25 mars 1876



LYON

IMPRIMERIE L. DECLÉRIS ET FILS

16, place Bellecour, 16

—
1902

DOSAGE
DU
FER DANS LES EAUX
Ses relations avec leur pureté

THÈSE
PRÉSENTÉE POUR LE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE LYON
(Section de Pharmacie)

ET SOUTENUE PUBLIQUEMENT DEVANT LA FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE

le 16 Janvier 1903

PAR

L. MOMPLOT

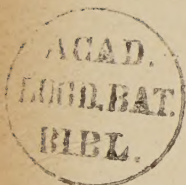
Pharmacien de 1^{re} classe

Né à Saint-Etienne le 25 mars 1876



LYON
IMPRIMERIE L. DECLÉRIS ET FILS
16, place Bellecour, 16

—
1902



PERSONNEL DE LA FACULTE

MM. LORTET. DOYEN.
LACASSAGNE ASSESEUR.
CROLAS.. . . . QUESTEUR.

PROFESSEURS-HONRAIRES

MM. PAULET, CHAUVEAU.

PROFESSEURS

Cliniques médicales	MM. LÉPINE.
Cliniques chirurgicales	BONDET.
Clinique obstétricale et Accouchements	BARD.
Clinique ophtalmologique	PONCET.
Clinique des maladies cutanées et syphilitiques.	JABOULAY.
Clinique des maladies mentales.	FOCHIER.
Clinique des maladies des enfants.	GAYET.
Physique médicale.	GAILLETON.
Chimie médicale et pharmaceutique	PIERRET.
Chimie organique et Toxicologie	WEILL.
Matière médicale et Botanique.	MONOYER.
Parasitologie.	HUGOUNENQ.
Anatomie.	CAZENEUVE.
Anatomie générale et Histologie	FLORENCE.
Physiologie	LORTET.
Pathologie interne.	TESTUT.
Pathologie externe	RENAUT.
Pathologie et Thérapeutique générales	MORAT.
Anatomie pathologique	TEISSIER.
Médecine opératoire	AUGAGNEUR..
Médecine expérimentale et comparée.	MAYET.
Médecine légale	TRUPIER.
Hygiène	POLLOSSON (V.).
Thérapeutique	ARLOING.
Pharmacologie	LACASSAGNE.
	COURMONT (J.).
	SOULIER.
	CROLAS.

CHARGÉS DE COURS COMPLÉMENTAIRES

Clinique des maladies des femmes.	MM. POLLOSSON (A.), agrégé.
Maladies des voies urinaires.	CHANDELUX, —
Maladies des oreilles, du nez et du larynx	LANNOIS, —
Propédeutique médicale	ROQUE, —
Propédeutique chirurgicale	ROLLET, —
Propédeutique de gynécologie	CONDAMIN, —
Anatomie pathologique	DEVIC, —
Physiologie	DOYON, —
Accouchements.	FABRE, —
Botanique	BEAUVISAGE, —

AGRÉGÉS

MM.	MM.	MM.	MM.
ROUX.	SIRAUD.	BÉRARD.	VILLARD.
COLLET.	DURAND.	SAMBUC.	TIXIER.
BOYER.	PIC.	BORDIER.	FABRE.
BARRAL.	PAVIOT.	COURMONT (P.).	REGAUD.
MOREAU.	NOVE-JOSSERAND.	CHATIN.	CAUSSE, ch...
VALLAS.			

M. BAUDUN, Secrétaire

EXAMINATEURS DE LA THÈSE

MM. CROLAS, *Président* ; LÉPINE, *Assesseur*.

MM. MOREAU, *Agrégé* ; CAUSSE, chargé de cours.

La Faculté de Médecine de Lyon déclare que les opinions émises dans les dissertations qui lui sont présentées doivent être considérées comme propres à leurs auteurs, et qu'elle n'entend leur donner ni approbation ni improbation.

A MES PARENTS

Hommage affectueux de reconnaissance

A MON ÉPOUSE ET A MES ENFANTS

A MON PRÉSIDENT DE THÈSE
Monsieur le Professeur CROLAS

A Monsieur H. CAUSSE

Chargé de cours à la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Lyon.

Au début de cette étude, nous avons l'agréable devoir, ou pour mieux dire le plaisir d'adresser nos remerciements et le témoignage de notre sincère reconnaissance : à nos parents, pour tous les bienfaits dont ils nous ont comblé ; à nos maîtres, pour l'enseignement scientifique qu'ils nous ont donné.

Que Monsieur le professeur Crolas, reçoive l'expression de notre gratitude pour la bienveillance dont il nous a toujours fait preuve au cours de nos études et pour l'honneur qu'il nous fait de vouloir bien accepter la présidence de notre thèse.

Nous remercions Monsieur le professeur Lépine et Monsieur le professeur agrégé Moreau, de l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant d'être nos juges ; nous leur présentons ici nos sentiments respectueux.

Nous nous permettons d'adresser à Monsieur Causse, sous la direction duquel nous avons travaillé, l'hommage de notre profonde gratitude, pour la sollicitude avec laquelle il a bien voulu nous guider, nous évitant par son expérience les longueurs et les ennuis auxquels nous nous serions souvent heurté.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

INTRODUCTION

Dans les nombreux ouvrages d'hydrologie que nous avons consultés, aussi bien que dans les publications récentes concernant l'existence et le rôle du fer dans les eaux, les auteurs ne paraissent pas avoir attaché jusqu'ici l'importance que semble mériter la présence de cet élément.

Cependant, dans un mémoire présenté à la Société chimique de Paris par M. H. Causse, en 1900, nous lisons tome 23, page 484, à propos des eaux cystinées :

« Le sulfure d'ammonium produit à la longue un précipité noir de sulfure de fer; le sulfocyanure de potassium, le ferricyanure du même métal, n'accusent pas la présence du fer, mais après l'oxydation par l'eau de brome, le premier donne une coloration rouge soluble dans l'éther, le second du bleu de Prusse. »

Plus loin, page 485 du même mémoire, nous lisons à propos du précipité barytique dont nous parlerons au cours de cette étude :

« Le dépôt abondant surtout en été, de couleur jaune plus ou moins foncée suivant la richesse de l'eau en cystinate de fer, est composé de sulfate de baryte, de carbonate

« de la même base, de chaux, de magnésie et de cystinate
« double de fer et de baryum. »

Un fait domine toute l'histoire de l'existence du fer dans les eaux, qui semble en relation directe avec la vie aérobie. En effet, si nous envisageons une eau qui sort d'un égout, tel par exemple que celui qui se trouve situé entre le pont du Midi et le pont du chemin de fer, quai Claude-Bernard, à Lyon, nous remarquons, qu'à la sortie l'eau est noire et nauséabonde; la couleur noire est précisément due à du sulfure de fer. Cette combinaison stable en milieu alcalin, dégage, au contact de l'air, de l'acide sulfhydrique qui contribue à donner à l'eau son odeur repoussante caractéristique.

Des faits semblables se produisent dans certaines eaux de puits; elles deviennent troubles, tiennent en suspension des flocons noirs de sulfure de fer, leur saveur est désagréable avec un arrière-goût hépatique qui les rend imbuables.

La présence de cette combinaison peut être attribuée à diverses origines. Si nous considérons en effet une matière albuminoïde composée de carbone, hydrogène, azote, oxygène et soufre; on peut admettre que, le milieu restant anaérobie, le soufre se détache à l'état d'hydrogène sulfuré. Comme d'autre part, la présence de ce gaz est la conséquence d'un milieu réducteur, l'ammoniaque n'y est point transformée en acide nitrique; elle alcalinise fortement le milieu, le fer se dépose sous forme de sulfure de ce métal.

De fait, les eaux d'égouts, les eaux de puits contaminés contiennent de l'ammoniaque libre. On peut donc admettre qu'aussi longtemps que le milieu restera privé d'oxygène ou anaérobie, le fer passera à l'état de sulfure insoluble.

Cependant, l'origine du sulfure de fer peut encore être

considérée comme le résultat de la réduction des sulfates, et en particulier du sulfate de calcium par l'hydrogène naissant. En effet, l'expérience prouve que si l'on cultive en bouillon glucosé les bactéries contenues dans les eaux impures, il se dégage un mélange d'acide carbonique et d'hydrogène. Sous l'influence de l'hydrogène naissant, le sulfate de calcium se trouve ramené à l'état de sulfure, qui fait avec le fer la double décomposition donnant du sulfure de fer insoluble.

Ces faits sont intimement liés à la température. En règle générale, étant donné une eau contaminée, le sulfure de fer n'apparaît que pendant l'été, les bactéries de la putréfaction ayant besoin d'une température relativement élevée pour vivre et se développer.

La présence de proportions anormales de fer dans l'eau est aussi intimement liée à l'existence d'une quantité abondante de matière organique. En effet, dans les eaux particulièrement souillées par des résidus de fabrication, telle que l'eau sûre des amidonniers, et riches en hydrates de carbone, se développent de longs filaments désignés sous le nom de *Crenothrix*. On en distingue plusieurs espèces ; leur caractéristique est d'assimiler le fer au même titre que les *Beggiatoacées* absorbent le soufre. Ils apparaissent sous forme de filaments tantôt pointillés tantôt entièrement blancs. Suivant que les conditions de leur vie sont favorables ou défavorables, leur développement peut atteindre des proportions considérables capables d'obstruer les conduites.

Ce qui caractérise le fer dans les eaux considérées comme potables, c'est qu'il y est dissimulé, et, pour employer l'expression consacrée *occlus*. Les réactifs extrêmement sensibles de ce métal susceptibles d'en déceler des traces tels

que : le nitroprussiate de soude alcalin, le ferri ou le ferrocyanure de potassium, le sulfocyanure du même métal ne donnent aucune réaction. On est fondé de conclure que le fer se trouve engagé dans une combinaison organique et que sa mise en évidence nécessite la destruction préalable de ladite combinaison. C'est pour cette raison qu'après oxydation au moyen de l'eau de brome, les réactifs précédents révèlent la présence du fer en donnant une coloration propre à chacun d'eux.

Pour ces raisons, la recherche du fer dans les eaux est généralement une opération effectuée à part. On oxyde, par exemple, un volume déterminé d'eau au moyen du chlorate de potasse et de l'acide chlorhydrique, on précipite alors par l'ammoniaque ; ou bien on dose le fer dans le résidu de la calcination destiné à la recherche de la silice.

Cependant, dans le mémoire que nous avons cité plus haut, outre la précipitation par la baryte, l'auteur avait primitivement employé la distillation dans le vide avec rentrée d'air. Dans cette opération, en même temps que le carbonate de chaux se dépose, il se sépare une partie du sesquioxyde de fer. Ce procédé, qui réussit fort bien avec les eaux très riches en matières organiques, est d'une application difficile pour les eaux potables ; il nécessite la mise en œuvre d'un trop grand volume d'eau.

Au contraire la méthode par précipitation barytique a, comme nous le verrons, l'avantage d'entraîner dans un précipité complexe les oxydes insolubles tels que la chaux, la magnésie et naturellement le fer.

Ce serait ici le moment d'entrer dans des détails sur la nature de la combinaison ferrugineuse des eaux ; en réalité, nous ne possédons à ce sujet que des données hypothétiques.

Toutefois, si nous nous reportons à un mémoire publié dans le compte rendu de l'Académie des sciences, en 1901, nous voyons que l'auteur a isolé de l'eau un résidu cristallisé d'acides gras. Nous pouvons donc supposer, jusqu'à preuve du contraire, que dans la grande majorité des cas le fer forme avec ces acides ou l'un d'eux une combinaison complexe dans laquelle le métal est dissimulé au même titre que dans les émétiques.

L'objet du présent travail est non la recherche du fer dans l'eau, puisque ce métal se trouve à des doses variables dans toutes les eaux, potables ou non, mais ses relations avec la potabilité d'une eau.

Il existe en effet un rapport entre la dureté totale d'une eau et sa richesse en fer ; ce rapport se vérifie très nettement pour les eaux de puits peu profonds et les eaux de sources traversant des terrains ferrugineux et calcaires.

DOSAGE DU FER DANS LES EAUX

Les méthodes qui ont été employées sont jusqu'ici réduites à deux comme nous l'avons dit. D'une part, on oxyde et on détruit la combinaison organique par le chlorate de potasse et l'acide chlorhydrique, puis on précipite le fer par l'ammoniaque en présence du chlorure d'ammonium.

D'autre part, le résidu de l'évaporation d'un certain volume d'eau est, après calcination, traité par l'acide chlorhydrique concentré. Le défaut de ce procédé est que, pendant la calcination, une partie de l'oxyde de fer passe de la modification ordinaire soluble dans les acides à la modification insoluble comme le colcothar. Aussi lorsque l'évaporation a eu lieu dans une capsule de platine, le fond est-il occupé par une couche ocreuse irisée qui résiste à l'acide chlorhydrique. Pour l'enlever, il est nécessaire d'attaquer par le bisulfate de potassium, qui donne un sulfate de fer et de potassium que l'on fait rentrer dans les méthodes d'analyse.

La méthode que nous allons exposer, qui nous a permis de mener à bien notre travail, consiste à précipiter l'eau par un mélange d'eau de baryte et de chlorure de baryum. Tout le fer se trouve dans ce précipité avec la matière organique.

Par là, nous évitons l'évaporation d'un grand volume d'eau et nous opérons sur telle quantité que nous jugeons convenable pour les besoins de l'analyse.

Le précipité une fois formé, c'est-à-dire le fer mis sous une forme insoluble, est dégagé de la combinaison barytique comme nous le dirons, mis en solution, et dès lors le problème revient à un dosage de fer ordinaire.

Pour effectuer ce dosage dans les meilleures conditions possibles, nous avons été amené à faire une étude des divers procédés employés. Toutefois, vu la minime quantité de fer, il ne pouvait être question d'un dosage à la manière ordinaire avec une liqueur titrée; dans la grande majorité des cas, il eût fallu précipiter un volume d'eau trop considérable, ce que nous avons voulu avant tout éviter.

Un procédé volumétrique très élégant, indiqué par M. le professeur agrégé Moreau dans sa thèse de doctorat en médecine, a néanmoins retenu notre attention; nous indiquerons plus loin, après l'exposé de ce procédé, les raisons pour lesquelles, malgré ses avantages, nous avons dû préférer la méthode colorimétrique.

PROCÉDÉS COLORIMÉTRIQUES

Il existe deux méthodes de dosage colorimétrique du fer : l'une emploie le sulfocyanure de potassium, l'autre le ferrocyanure du même métal ; elles nécessitent toutes les deux la peroxydation du fer. Une troisième méthode au salicylate de soude avait été préconisée, mais a dû être abandonnée, car la coloration violette avec les sels ferriques varie avec l'acidité du milieu.

Méthode au sulfocyanure de potassium

Cette méthode consiste à traiter la solution d'un sel ferrique par une solution de sulfocyanure de potassium en milieu légèrement acide et de comparer au moyen du colorimètre de Duboscq la coloration obtenue avec celle d'une solution type de force connue.

Le colorimètre de Duboscq fondé sur les lois de l'absorption de certaines radiations lumineuses, traversant un milieu coloré, repose sur le principe suivant : Deux solutions colorées avec une même substance, mais à des titres différents, devront être examinées, pour obtenir l'égalité de

teinte, sous des épaisseurs inversement proportionnelles aux quantités de matière colorante contenue.

Si q et q' représentent les quantités de substance en dissolution sous un même volume, h et h' les épaisseurs du liquide à travers lesquelles on obtient l'égalité de teinte, on aura :

$$\frac{q}{q'} = \frac{h'}{h}$$

ou $q'h' = qh$

et $q' = \frac{q h}{h'}$

L'appareil se compose de deux cuves de verre à bases parallèles dont l'une contient une liqueur type de fer de richesse connue, et l'autre la liqueur à titrer, ces deux solutions préalablement traitées par une même quantité de sulfocyanure de potassium. Deux pistons prismatiques en verre peuvent plonger plus ou moins profondément dans les cuves chacun au moyen d'un bouton commandant un vernier se mouvant sur une graduation fixe de l'appareil.

Un miroir placé en dessous des cuves sert à faire arriver un faisceau lumineux destiné à traverser les cuves, les liqueurs et les pistons de verre, pour enfin être recueilli sur des prismes à réflexion totale, puis dans une lunette de Galilée. L'œil perçoit alors deux demi-lunules dont l'égalité de teinte est obtenue en faisant varier l'épaisseur du liquide dans les cuves au moyen des pistons de verre plongeant plus ou moins complètement.

Il suffit alors de lire sur la partie graduée les différentes épaisseurs des liquides et de transporter les chiffres obtenus dans l'équation donnée.

Cet appareil, qui théoriquement semble parfait, est en réalité d'un emploi peu commode par la difficulté que l'on éprouve à établir l'égalité absolue des teintes des deux demi-lunules, surtout pour la coloration rouge.

C'est ainsi que dans trois dosages effectués dans des conditions absolument identiques nous avons trouvé des chiffres présentant entre eux une différence allant de trois à onze divisions.

Le colorimètre de Konig, supprimant les divers appareils optiques, semblerait offrir plus d'avantages à ce point de vue.

Cet appareil se compose d'un prisme à six faces mobile sur son axe ; sur chacune d'elles est une épreuve lithographique rouge dont la coloration est celle de certaines quantités de fer connues, en dissolution dans une éprouvette d'eau distillée de 20 centimètres de hauteur et de 100 centimètres cubes de capacité, traitées par le sulfocyanure de potassium.

Lorsqu'on opère sur la solution à titrer, il suffit alors de se placer dans les mêmes conditions que celles ayant permis d'établir les teintes du colorimètre, pour que de la comparaison on puisse déduire la teneur en fer de l'eau à analyser.

Pour ces deux manières d'appliquer la méthode au sulfocyanure de potassium se présentent de graves inconvénients. La réaction, en effet, ne se produit qu'en milieu neutre ou acide et la coloration va en croissant jusqu'à un certain degré d'acidité, puis s'atténue rapidement dès que ce degré est dépassé.

D'autre part, la quantité de sulfocyanure ajoutée a une importance considérable sur l'intensité de la coloration.

Ces différents désagréments nous ont obligé d'abandonner la méthode au sulfocyanure ainsi pratiquée avec des colorimètres.

Méthode au ferrocyanure de potassium

Dans cette méthode on opère de la façon suivante : On verse l'eau, dont on a oxydé et détruit la matière organique au moyen du chlorate de potasse et de l'acide chlorhydrique, dans une éprouvette; on ajoute 1 centimètre cube de solution de ferrocyanure de potassium et on agite bien avec une baguette de verre. On prépare plusieurs éprouvettes de contrôle, dans lesquelles on a mélangé un demi-centimètre cube d'acide chlorhydrique exempt de fer et 1, 2, 3, 4 centimètres cubes de solution de peroxyde de fer et de potassium, et complétant le volume de 100 centimètres cubes avec de l'eau distillée. Ici on produit également la réaction par l'addition de 1 centimètre cube de solution de ferrocyanure de potassium. Les éprouvettes de contrôle sont alors comparées avec la première. On modifie les conditions de l'expérience jusqu'à obtention de l'égalité des teintes.

L'auteur indique une deuxième manière d'opérer en ne se servant que d'une seule éprouvette de contrôle dans laquelle la coloration doit être de prime abord plus intense, c'est-à-dire doit contenir une plus grande quantité de fer que l'eau à essayer.

On établit l'égalité de teinte en décantant une certaine quantité de liquide et en complétant au volume primitif avec de l'eau distillée. D'après le volume de liquide de contrôle resté dans l'éprouvette, on calcule la teneur en fer de l'eau.

Cette méthode, d'après le Dr W. Ohlmüller, ne donne plus de résultats satisfaisants avec moins de 1 milligramme de fer; d'un autre côté, avec 5 milligrammes la réaction est trop intense. Il faut, dans le premier cas, opérer sur une grande quantité d'eau, et dans le deuxième cas sur des dilutions.

D'après ce qui précède on conçoit alors facilement que nous ne puissions employer ce procédé.

Méthode volumétrique

La méthode volumétrique indiquée par M. Moreau, à laquelle nous avons fait allusion plus haut, est la suivante :

La solution ferrique, introduite dans une capsule de porcelaine avec quelques centimètres cubes d'acide sulfurique, est chauffée doucement jusqu'à ce que l'eau soit évaporée et que les fumées blanches d'acide sulfurique apparaissent. On laisse refroidir, on ajoute de l'eau distillée et quelques grenailles de zinc pour réduire le sel ferrique en sel ferreux. On titre alors avec une solution normale-centième de permanganate de potassium, la solution normale-dixième étant trop concentrée.

Quoique cette méthode soit très exacte, puisqu'elle décèle, d'après l'auteur, jusqu'à quelques dixièmes de milligrammes de fer, nous n'avons pu l'employer pour la raison suivante : Dans la destruction de la matière organique au moyen de l'acide chlorhydrique et du chlorate de potasse que nous exposerons plus loin, il n'est pas absolument certain que nous ayons détruit complètement toute la matière. Or il est certain, d'après ce que nous savons sur le pouvoir oxydant du permanganate de potassium en liqueur acide, que la combustion n'est que partielle, mais elle est néanmoins effective, et comme le fer se trouve en combinaison organique dans l'eau, l'action de celle-ci sur le permanganate serait suffisante pour troubler les résultats.

Notre Méthode

La méthode que nous avons employée et qui nous a toujours donné de très bons résultats est celle au sulfocyanure

de potassium appliquée d'une façon spéciale qui est la suivante :

On choisit une série de tubes d'essais d'une contenance approximative de 50 centimètres cubes et d'un diamètre de 2 centimètres $1/2$ environ.

Pour faciliter la suite des opérations, il est important que ces tubes soient semblables, ce dont on se rend compte par l'introduction dans chacun d'eux de 40 centimètres cubes d'eau distillée et en ayant soin de se servir uniquement de ceux dont la surface du liquide est sur un même plan. On marque d'un trait de lime le niveau du ménisque inférieur de l'eau, ce qui évitera ultérieurement l'inconvénient de mesurer le liquide pour chaque tube.

Ces opérations étant faites, on compose les termes de l'échelle colorimétrique au moyen d'une solution de fer dont nous donnerons la formule plus loin.

Dans un tube jaugé, identique aux premiers, on place la liqueur à doser; on ajoute à chaque tube 2 centimètres cubes de solution de sulfocyanure de potassium et un demi-centimètre cube d'acide acétique cristallisable. On agite et il se produit immédiatement une coloration rouge dont l'intensité est proportionnelle à la richesse en fer de chaque tube.

En comparant le liquide à doser successivement à chacun des termes de l'échelle on déduit facilement la quantité de fer contenue dans l'eau.

Pour faire la comparaison des couleurs on peut examiner les tubes dans la lumière réfléchie par une surface blanche, telle qu'une lame de porcelaine blanche non vernie placée sous un angle d'environ 40° ; mais nous avons toujours préféré placer nos tubes, tenus à la main, au-dessus d'une plaque de porcelaine blanche et comparer les couleurs en

regardant les tubes suivant l'axe. Pour rendre la coloration plus visible on peut entourer les tubes d'une feuille de papier noir, ne laissant de visible qu'une longueur de un demi-centimètre en haut et en bas des tubes.

Cette méthode extrêmement sensible, puisqu'elle permet de déceler quelques centièmes de milligrammes de fer, a, outre l'avantage de supprimer l'emploi du colorimètre, celui de ne pas être sous la dépendance des variations dans l'intensité des teintes par suite d'un excès d'acidité et de la proportion de sulfocyanure ajoutée. L'acide acétique, en effet, quelque soit sa concentration, n'a pas l'inconvénient des acides forts d'augmenter l'intensité de coloration, comme le fait l'acide chlorhydrique généralement employé.

Il est cependant à noter que la coloration est lente et progressive, l'état définitif n'est obtenu qu'au bout d'un quart d'heure de contact.

SÉPARATION ET DOSAGE DU FER ORGANIQUE

Si nous reprenons le procédé de précipitation barytique indiqué par M. H. Causse, nous trouverons des résultats différents de ceux que donnent les deux méthodes générales que nous avons primitivement indiquées, c'est-à-dire l'oxydation par le chlorate de potasse et l'acide chlorhydrique, ou la reprise du résidu laissé par l'évaporation d'un volume d'eau en vue du dosage de la silice.

Un litre d'eau, préalablement filtrée sur un fort tampon de coton hydrophile, est introduit dans un flacon muni d'un robinet à sa partie inférieure, et additionné de 25 centimètres cubes d'un mélange à parties égales d'eau de baryte saturée et de solution de chlorure de baryum au cinquième.

Il se forme presque immédiatement un précipité floconneux assez léger dont la séparation exige environ vingt-quatre heures.

Le dépôt abondant, surtout pour les eaux contaminées, de couleur jaunâtre plus ou moins foncée suivant la richesse de l'eau en matières organiques, est formé de sulfate de baryte, de carbonate de la même base, de chaux et d'un composé organique contenant du fer.

Lorsque l'eau est bien éclaircie et le précipité bien réuni au fond du vase, on décante le liquide au moyen du robinet, quand il est presque complètement écoulé, on agite pour mettre le précipité en suspension et l'on reçoit le tout sur un filtre.

On lave ce précipité à deux ou trois reprises avec de l'eau distillée de manière à éliminer complètement l'excès de baryte qui pourrait nous gêner dans la suite. Le filtre qui contient le précipité est percé et le contenu est chassé au moyen d'un jet de pissette dans un ballon de 100 centimètres cubes environ; on amène au volume de 50 à 60 centimètres cubes avec de l'eau distillée.

On ajoute, goutte à goutte, 1 à 2 centimètres cubes d'acide sulfurique pur; il se produit une effervescence due à la décomposition des carbonates.

On porte le ballon sur un bain-marie bouillant pendant une à deux heures, en ayant soin d'agiter fréquemment, condition que l'on réalise d'ailleurs facilement en faisant passer un courant d'un gaz inerte à travers la masse, de façon à ce que toutes les parties du précipité soient en contact avec le liquide.

Après deux heures de traitement on laisse reposer, on filtre la liqueur surnageante, on ajoute dans le ballon 10 à 15 centimètres cubes d'eau distillée aiguisée d'acide sulfurique; on porte de nouveau au bain-marie bouillant pendant quelques minutes. Après repos, on filtre et lave le précipité à l'eau distillée. On réunit les liqueurs.

Ici se place une observation importante : Si l'on dose colorimétriquement le fer immédiatement, on n'obtient qu'une fraction de la quantité réelle, fraction variable d'ailleurs avec les conditions de l'opération. Mais si la même liqueur avait

été abandonnée à elle-même pendant un jour ou deux, la quantité de fer trouvée aurait été beaucoup plus considérable.

Cette opération renouvelée, mais après une attente de huit à dix jours, nous donne une nouvelle quantité de fer encore supérieure. Ces faits s'expliquent par la présence d'une quantité variable de protoxyde de fer, qui est fonction de la proportion de matière organique et du séjour à l'air.

Des expériences répétées nous ont conduit à conclure qu'un laps de temps compris entre six et huit jours est nécessaire et suffisant pour obtenir la quantité totale du fer.

Cette période de six à huit jours était malheureusement une gêne considérable pour l'emploi d'une méthode de dosage d'un élément jusqu'ici absolument négligé dans les travaux d'hydrologie; aussi avons-nous dû recourir à un autre procédé.

Dans le tableau suivant, nous avons résumé l'influence du temps sur les quantités de fer obtenues au dosage. Les résultats sont exprimés en milligrammes.

	de suite	après 2 jours	après 8 jours
1 ^{re} observation	0,224	0,235	0,268
2 ^e —	0,033	0,064	0,134
3 ^e —	0,246	0,296	0,358

L'exposé des faits précédents nous conduit à présumer que le fer est engagé sous la forme d'oxyde au minimum dans une combinaison organique; sous l'influence de l'oxygène atmosphérique, il s'oxyde, passe du minimum au maximum, et à ce moment titre au sulfocyanure.

Nous avons donc cherché à obtenir au moyen d'un procédé chimique la destruction de la molécule organique et la peroxydation du fer.

Parmi les oxydants que nous avons essayés l'eau oxygénée semblait, *a priori*, devoir réaliser les plus grands avantages à cause de sa pureté qui n'introduit aucun corps susceptible de gêner. Mais ce produit n'a pas répondu à notre attente par suite d'une réaction secondaire destructive du sulfocyanure ferrique; nous avons donc dû abandonner son emploi.

Le procédé suivant est celui qui, jusqu'à ce jour, nous a donné les meilleurs résultats.

La liqueur barytique additionnée d'acide sulfurique et traitée au bain-marie bouillant est abandonnée à elle-même jusqu'à dépôt complet du sulfate de baryte formé. Après avoir décanté et filtré la liqueur surnageante, on lave le précipité à deux ou trois reprises, on réunit ces liqueurs et on les verse dans une capsule de porcelaine; on ajoute un ou deux centimètres cubes d'acide chlorhydrique pur et quelques cristaux de chlorate de potasse. On porte au bain-marie bouillant et laisse jusqu'à disparition complète du chlore formé. Il est indispensable de chasser entièrement le chlore à cause de son action oxydante bien connue sur les sulfocyanures. Pour cela, après avoir chauffé au bain-marie, afin d'éliminer le chlore aussi complètement que possible, ce que l'on reconnaît à la décoloration de la liqueur, on porte la capsule directement sur une flamme et laisse bouillir jusqu'à réduction à 5 ou 6 centimètres cubes. Le chlore est alors complètement chassé. On peut procéder au dosage colorimétrique.

Dosage

Le dosage exige :

Une solution titrée d'un sel ferrique;

Une solution de sulfocyanure de potassium au 1/10;

De l'acide acétique cristallisable.

Le sel ferrique le plus commode à employer est le perchlorure de fer dont nous avons une solution toute prête, se conservant assez facilement quand elle est bien préparée, dans la solution officinale.

Cinq grammes de solution officinale de perchlorure de fer préalablement titrée sont introduits dans un ballon jaugé de 100 centimètres cubes. On complète au volume de 100 avec de l'eau distillée ; on agite, on prélève 10 centimètres cubes de cette solution que l'on amène à un litre avec de l'eau distillée.

On a ainsi une solution dont :

$$1 \text{ cent. cube} = 0 \text{ mill. } 0448 \text{ de fer.}$$

On introduit alors dans six tubes d'essais, calibrés comme il a été dit, successivement : 10, 8, 6, 4, 2 et 1 centimètre cube de solution de perchlorure de fer correspondant à : 0mgr448, 0mgr358, 0mgr268, 0mgr179, 0mgr089 et 0mgr044 de fer.

La solution à titrer, préalablement filtrée et bien claire, est versée dans un tube identique aux premiers. On complète avec de l'eau distillée jusqu'aux traits de jauge, on ajoute un demi-centimètre cube d'acide acétique cristallisable et 2 centimètres cubes de solution de sulfocyanure de potassium au dixième, on agite et on compare la liqueur à titrer avec les différents termes de la gamme colorimétrique. A la concordance de teintes correspond la concordance des quantités de fer.

Si la teinte de la solution à titrer est comprise entre deux termes de l'échelle, on peut, grâce à l'emploi de l'acide acétique qui donne le terme ultime de l'intensité de couleur après dix minutes environ, construire une nouvelle gamme

dont les termes extrêmes seront ceux de la première échelle, se rapprochant le plus de la teinte de la liqueur à doser, et dont chaque nouveau terme contiendra, par exemple, un demi ou un quart de centimètre cube de solution ferrique de plus que le terme qui le précède immédiatement.

Tableau indiquant en milligrammes les proportions de fer contenues dans un litre des échantillons suivants

Eau du barrage de Firminy (Loire).....	0,2464 de fer
Eau de la Loire au Pertuiset (Loire).....	0,0894
Eau prise à la source (Bellevue-la-Montagne (H.-L.)	0,0672
Eau de puits profond (— —)	0,0448
Eau de rivière recevant des eaux ménagères (La Gampille après Chazeau (Loire).....	0,3584

D'une manière générale, toutes les eaux potables examinées nous ont donné moins de 0^mgr3 de fer au litre.

Les eaux d'égouts desservant seulement un petit nombre d'habitations, suivant leur degré de pollution, nous ont donné de 0^mgr33 pour des eaux peu chargées en matières organiques à 0^mgr40 pour des eaux moyennement chargées.

Nous n'avons pas eu l'occasion de nous occuper des eaux de véritables égouts, dont l'observation ne pouvait présenter aucun intérêt sérieux.

Nous avons ensuite porté notre attention sur l'eau des rivières traversant de petits villages et dans lesquelles sont déversées les eaux ménagères et celles provenant du blanchissage du linge. Nous avons pu constater que, plus on s'éloigne de l'entrée de la rivière dans le village, et plus l'eau est contaminée par conséquent, plus nous trouvons du fer,

Ci-dessous un tableau reproduisant les résultats obtenus pour quelques-uns de ces cas.

	à l'entrée	à la sortie
La Gampille traversant Chazeau. .	0mgr3136	0mgr3584
Le ruisseau de Bénéaud traversant le quartier de Bénéaud. . . .	0mgr1344	0mgr2136
L'Ondaine, à Firminy. . . .	0mgr2868	0mgr4036

Les résultats ci-dessus ont été obtenus avec de l'eau puisée dans le courant de la semaine au moment où le blanchissage du linge est le plus actif. Ces opérations effectuées avec l'eau puisée le dimanche ne nous ont donné qu'une différence très petite, le plus souvent absolument négligeable dans les quantités de fer obtenues avec l'eau puisée à l'entrée de la rivière dans le village et celle puisée à la sortie. Ce qui semble bien indiquer que la quantité de fer organique est fonction du degré de pollution de l'eau.

RELATIONS ENTRE LE DEGRÉ DE PURETÉ DES EAUX ET LEUR TENEUR EN MICROORGANISMES

Dans ce qui précède nous avons établi qu'il existait une relation entre les proportions relatives de fer et la contamination. Toutefois, la preuve directe restait à faire.

Une étude comparée des diverses eaux avec la numération des colonies semblait tout indiquée. Cependant, comme nous nous proposons moins une étude bactériologique des eaux que la mise en évidence d'un caractère de contamination, nous avons adopté le procédé de Roux et Rodet fondé sur le fait suivant :

Si l'on soumet à une température de 42° un échantillon d'eau en vase clos préalablement stérilisé, cette eau, si elle est pure, reste claire; dans le cas contraire, il se développe une végétation plus ou moins abondante, suivant le degré de pureté de l'échantillon examiné.

Pour faire nos essais, des flacons de 250 centimètres cubes nettoyés à l'acide sulfurique concentré, rincés à l'eau distillée et stérilisés avec soin à 110°-120° ont reçu divers échantillons d'eaux provenant de rivières, de puits et d'égouts.

Ces flacons, bouchés et portés à l'étuve à 40°-42°, ont été examinés après trois jours de séjour dans l'étuve.

Toutes les eaux employées à l'alimentation et contenant moins de 0^{mg}r3 de fer au litre sont restées limpides, toutes celles, au contraire, provenant de rivières recevant des eaux ménagères ou de blanchissage, se sont troublées et le trouble était d'autant plus considérable que la quantité de fer était plus éloignée de 0^{mg}r3 au litre.

CONCLUSIONS

L'ensemble des faits que nous venons d'exposer nous autorise à tirer les conclusions suivantes :

1^o Toutes les eaux contiennent du fer, et ce fer est *occlus* étant engagé dans une combinaison organique ; d'où il résulte que : les méthodes directes de recherche ou de dosage du fer ne sont applicables ni aux eaux potables, ni aux eaux contaminées. Elles exigent la destruction préalable de la matière organique ou la séparation sous forme insoluble de ladite combinaison.

2^o Nous avons adopté la méthode par précipitation qui consiste à éliminer le fer par addition du réactif barytique. Le précipité repris par l'eau acidulée par l'acide sulfurique donne une solution qui contient le métal.

3^o Pour doser ce fer, après avoir passé en revue les diverses méthodes préconisées, nous nous sommes arrêté à un procédé colorimétrique, fondé sur la production de sulfo-cyanure ferrique de couleur rouge.

4^o En possession de cette méthode, nous avons fait des dosages dans les eaux de diverses provenances.

Les résultats que nous avons obtenus sont consignés dans une série de tableaux insérés dans la thèse.

Ces tableaux montrent que le fer augmente avec l'impureté de l'eau, ou encore sa richesse en matières organiques.

Enfin par une étude comparative, entre les résultats fournis par le procédé que nous avons décrit et la méthode de Roux et Rodet, nous avons reconnu une relation manifeste entre la proportion de fer et le degré de contamination.

Vu :

LE PRÉSIDENT DE LA THÈSE,
CROLAS.

Vu :

POUR LE DOYEN.
L'Assesseur,
LACASSAGNE.

Vu et permis d'imprimer :

LE RECTEUR DE L'ACADÉMIE.
Le Président du Conseil de l'Université,
G. COMPAYRÉ.

